

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-162541

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)7月23日

C 08 L 25/04

C 08 K 5/53

C 08 L 71/04

CAE

7602-4J

6681-4J

8319-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑥ 発明の名称 難燃性樹脂組成物

⑦ 特 願 昭60-2094

⑧ 出 願 昭60(1985)1月11日

⑨ 発 明 者 常 谷 正 己 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑩ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

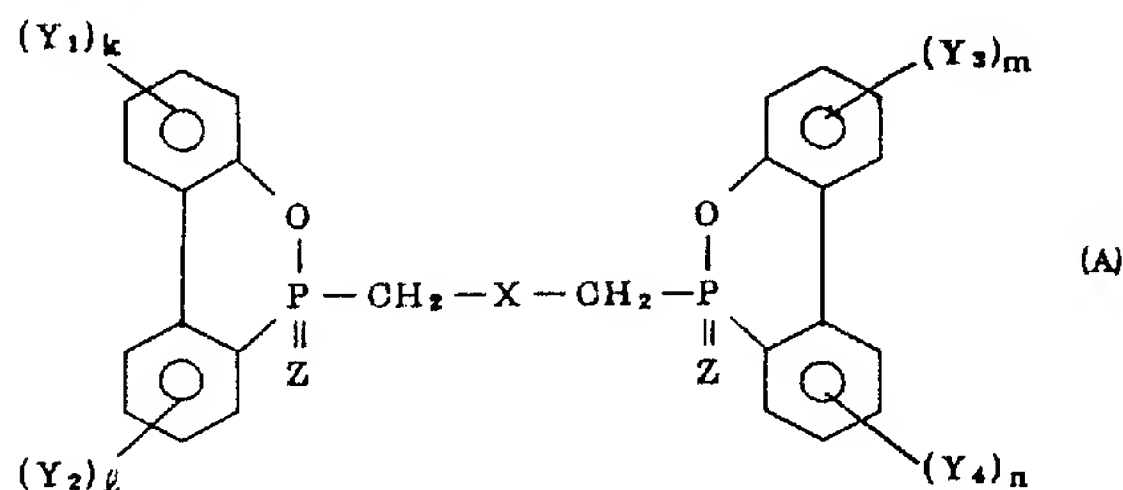
明 細 書

1. 発明の名称

難燃性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) ポリフェニレンエーテル系樹脂と、スチレン系樹脂よりなる樹脂組成物 100重量部に対し、一般式(A)：



(Xは炭素数1～6のアルキレン基、アリーレン基、イミノ基又は酸素、硫黄を、Y₁、Y₂、Y₃、Y₄は夫々炭素数1～8のアルキル基、アリール基、又はアルコキシ基を、Zは酸素又は硫黄を、k、l、m、nは夫々0～4の整数を示す。)

で表わされるリン含有化合物を単独或は、芳香

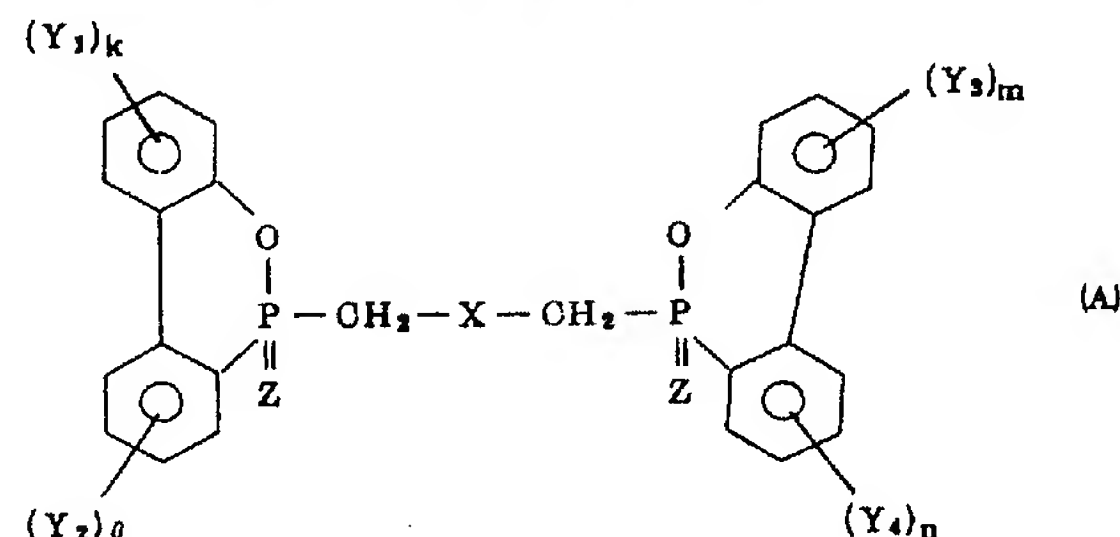
族リン酸エステルと併用して0.5～20重量部配合せしめた難燃性樹脂組成物

- (2) スチレン系樹脂が、ゴム変性耐衝撃性ポリスチレンである特許請求範囲第1項記載の組成物

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ポリフェニレンエーテル系樹脂とスチレン系樹脂よりなる樹脂組成物に、一般式(A)



(Xは炭素数1～6のアルキレン基、アリーレン基、イミノ基又は酸素、硫黄を、Y₁、Y₂、Y₃、Y₄は夫々炭素数1～8のアルキル基、アリール基、又はアルコキシ基を、Zは酸素又は硫黄を、k、

l, m, n は夫々 0~4 の整数を示す。)

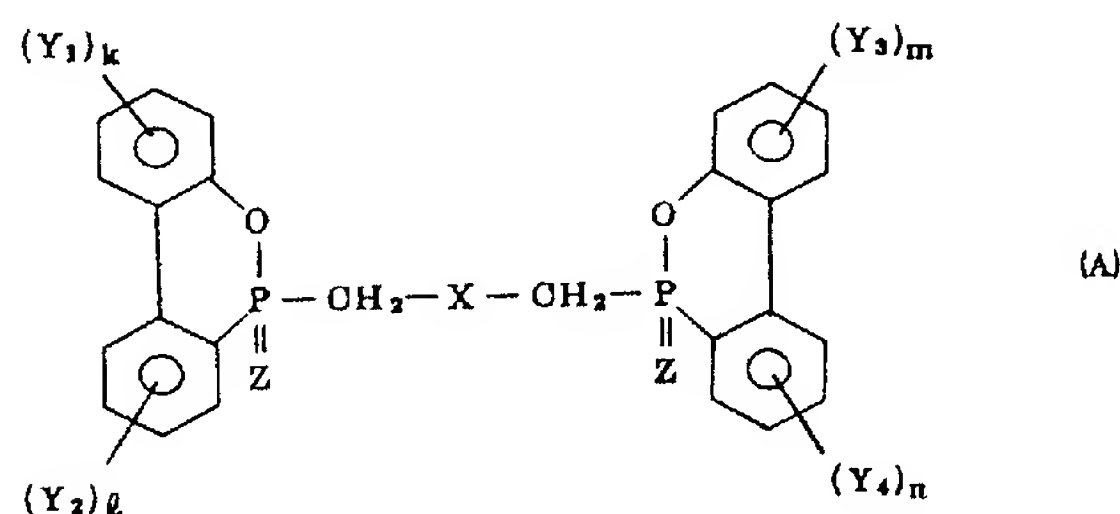
で表わされるリン含有化合物を単独或は該リン含有化合物と芳香族リン酸エステルとを併用して配せしめた、極めて難燃性に優れた樹脂組成物に関する。

(従来の技術)

ポリフェニレンエーテル系樹脂とスチレン系樹脂のポリマー組成物は、機械的物性、熱的物性、電気的物性等に優れ、家電部品、配電部品、自動車部品、精密機械部品等に広く用いられ、近年その需要の伸びは著しく、有用な材料である。

一方、樹脂に対する産業界の要求性能のひとつとして、難燃化があげられる。米国のUL規格等に見られる如く、樹脂の難燃化規制は厳しさを増し、その対応が求められており、ポリフェニレンエーテル系樹脂とスチレン系樹脂のポリマー組成物も例外ではない。

この要求に答えるべく、該ポリマー組成物に、芳香族リン酸エステルを配合させたもの(特公昭53-418号公報、特開昭53-73248号公報)や、



(Xは炭素数1~6のアルキレン基、アリーレン基、イミノ基又は酸素、硫黄を、 Y_1, Y_2, Y_3, Y_4 は夫々炭素数1~8のアルキル基、アリール基、又はアルコキシ基を、Zは酸素又は硫黄を、 k, l, m, n は夫々0~4の整数を示す。)

で表わされるリン含有化合物を単独或は、芳香族リン酸エステルと併用して、ポリフェニレンエーテル系樹脂とスチレン系樹脂とよりなる樹脂組成物に配合した時、熱的、機械的物性の低下を引き起こすことなく、極めて優れた難燃性が付与される事を見出し、本発明を完成するに到つた。

即ち、本発明は、ポリフェニレンエーテル系樹脂と、スチレン系樹脂よりなる樹脂組成物100

有機ハロゲン化物、若しくは、有機ハロゲン化物と三酸化アンチモンを併用し配合したもの(特開昭48-7945号公報、特開昭51-74038号公報、特開昭52-128946号公報)や、元素リンを配合したもの(米国特許第3,663,654号明細書)等の技術が公開されている。

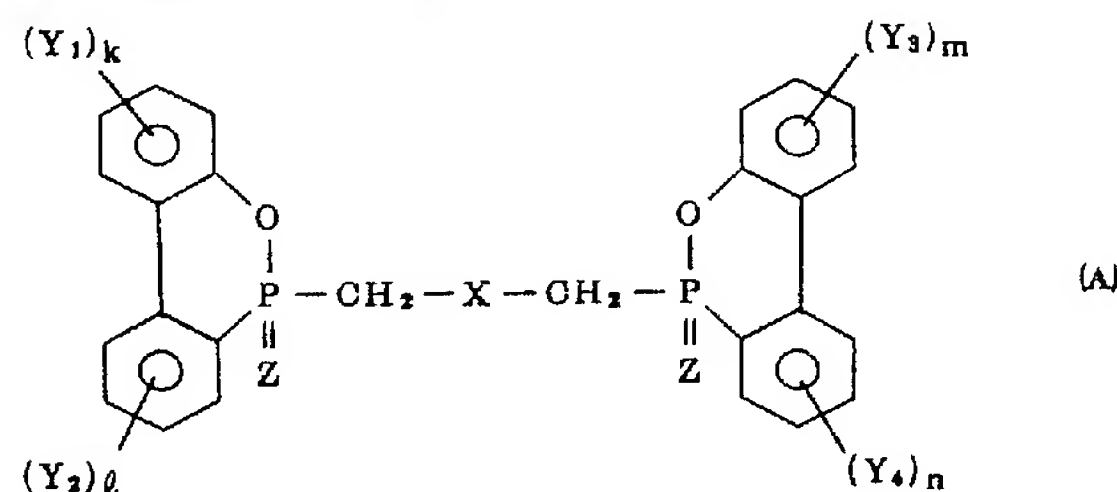
(発明が解決しようとする問題点)

芳香族リン酸エステルを用いた場合の耐熱温度の低下、有機ハロゲン化物、三酸化アンチモンを用いた場合の耐衝撃性の低下や、三酸化アンチモンが医薬用外劇物である故の作業性の悪さ、元素リンを用いた場合の樹脂への赤着色化等、充分満足のゆく様な難燃剤は開発されておらず、ポリフェニレンエーテル系樹脂とスチレン系樹脂とのポリマー組成物の優れた性能を損う事なく、難燃化する事は強く求められている。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は、この要求に答えるべく、鋭意研究を続けた結果、一般式(A)：

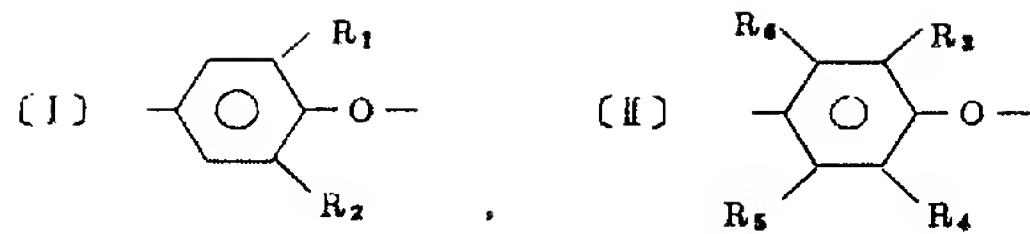
重量部に対し、一般式(A)：



(Xは炭素数1~6のアルキレン基、アリーレン基、イミノ基又は酸素、硫黄を、 Y_1, Y_2, Y_3, Y_4 は夫々炭素数1~8のアルキル基、アリール基、又はアルコキシ基を、Zは酸素又は硫黄を、 k, l, m, n は夫々0~4の整数を示す。)

で表わされるリン含有化合物を単独或は、芳香族リン酸エステルと併用して0.5~20重量部配合せしめた難燃性樹脂組成物である。

本発明にいうポリフェニレンエーテル系樹脂とは、一般式

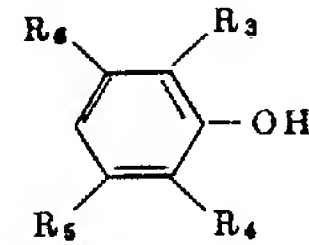


(式中、 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ は炭素数1～4のアルキル基、アリール基、ハロゲン、水素等の一価の残基であり、 R_5, R_6 は同時に水素ではない。)を繰り返し単位とし、構成単位が[I]又は、[I]および[II]からなる単独重合体、あるいは共重合体を使用できる。

ポリフェニレンエーテル樹脂の単独重合体の代表例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-nプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジ-nプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-nブチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ

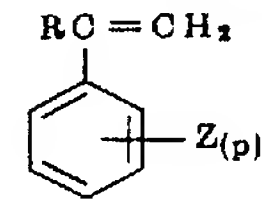
(2-メチル-6-クロル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1,4-フェニレン)エーテル等のホモポリマーが挙げられる。

ポリフェニレンエーテル共重合体は、一般式



(ここに R_3, R_4, R_5, R_6 は上記と同一の意味を有する。)で表わされる2,3,6-トリメチルフェノール等のアルキル置換フェノールと例えば、オクレゾール等とを共重合して得られるポリフェニレンエーテル構造を主体としてなるポリフェニレンエーテル共重合体を包含する。

本発明に使用し得るスチレン系樹脂は、具体的には、次式：



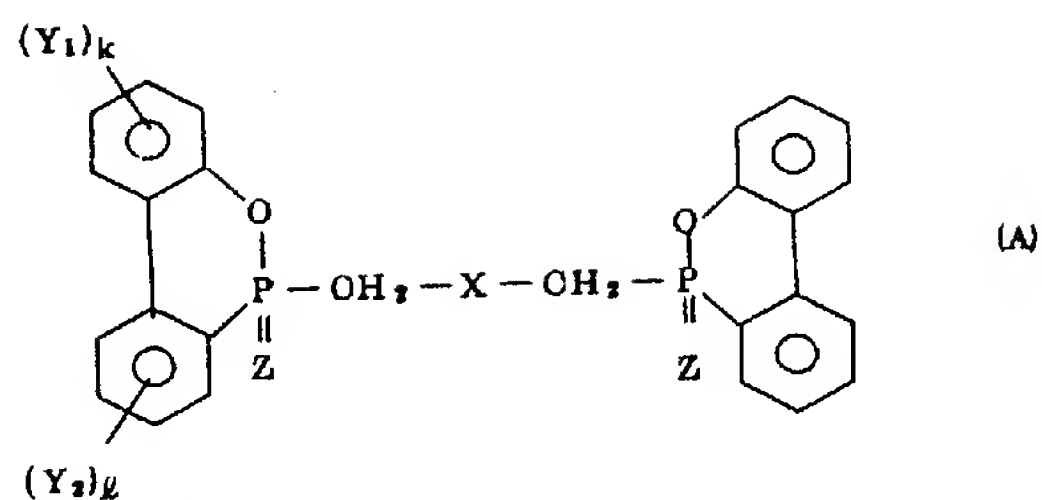
(式中、 R は水素、低級アルキルまたはハロゲンを示し、 Z はビニル、水素、塩素および低級アルキルよりなる群から選択され、 p は0～5の整数である)で表わされる化合物から誘導されるポリマー単位を少なくとも25重量%有するものである。本発明で使用する用語「スチレン系樹脂」は、上記の式で定義され、例示すると、ホモポリマー、例えばポリスチレンおよびポリクロロスチレン、変性ポリスチレン、例えばゴム変性ポリスチレンならびにスチレン含有コポリマー、例えばスチレン-アクリロニトリルコポリマー(SAN)、スチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエンコポリマー(ABS)、ポリα-メチルスチレン、エチルビニルベンゼンとジビニルベンゼンのコポリマーなどを包含する。

本発明に好適なスチレン樹脂成分は、ゴム変性耐衝撃性スチレン樹脂、例えば天然または合成ゴムで変性されたポリスチレンである。変性用合成ゴムは、例えばポリブタジエン、ポリイソブレン、ジエンと他のモノマー、例えばスチレン、アク

リロニトリル、アクリル酸エステルなどによりなり、A-B-AおよびA-B型(Aはビニル芳香族、例えばスチレン、Bはジエン、例えばブタジエン)のブロックコポリマーを含むゴム状コポリマーならびにエチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPDM)ゴムなどである。ポリスチレンをブタジエンゴムで変性するのがもつとも好適である。

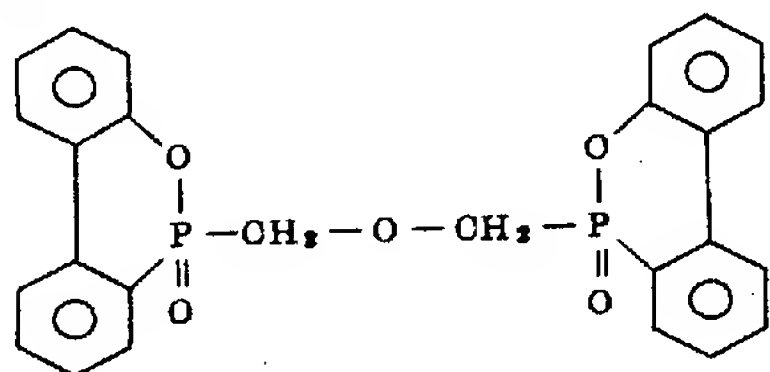
本発明では、ポリフェニレンエーテル系樹脂とスチレン系樹脂の混合比は任意で良いが、好ましくは、ポリフェニレンエーテル系樹脂90～10重量部に対し、スチレン系樹脂10～90重量部が良く、更に好ましくは、ポリフェニレンエーテル系樹脂70～30重量部に対し、スチレン系樹脂30～70重量部が良い。ポリフェニレンエーテル系樹脂が90重量部以上では、該樹脂とスチレン系樹脂の混合組成物の加工性が極めて低下し実用的でなく、またスチレン系樹脂が90重量部以上では、熱変形温度が充分満足のゆくものとならない。

また本発明に使用されるリン含有化合物は、一般式(A)：



(Xは炭素数1～6のアルキレン基、アリーレン基、イミオ基又は、酸素、硫黄を、k, l, m, nは夫々0～4の整数を示す。)

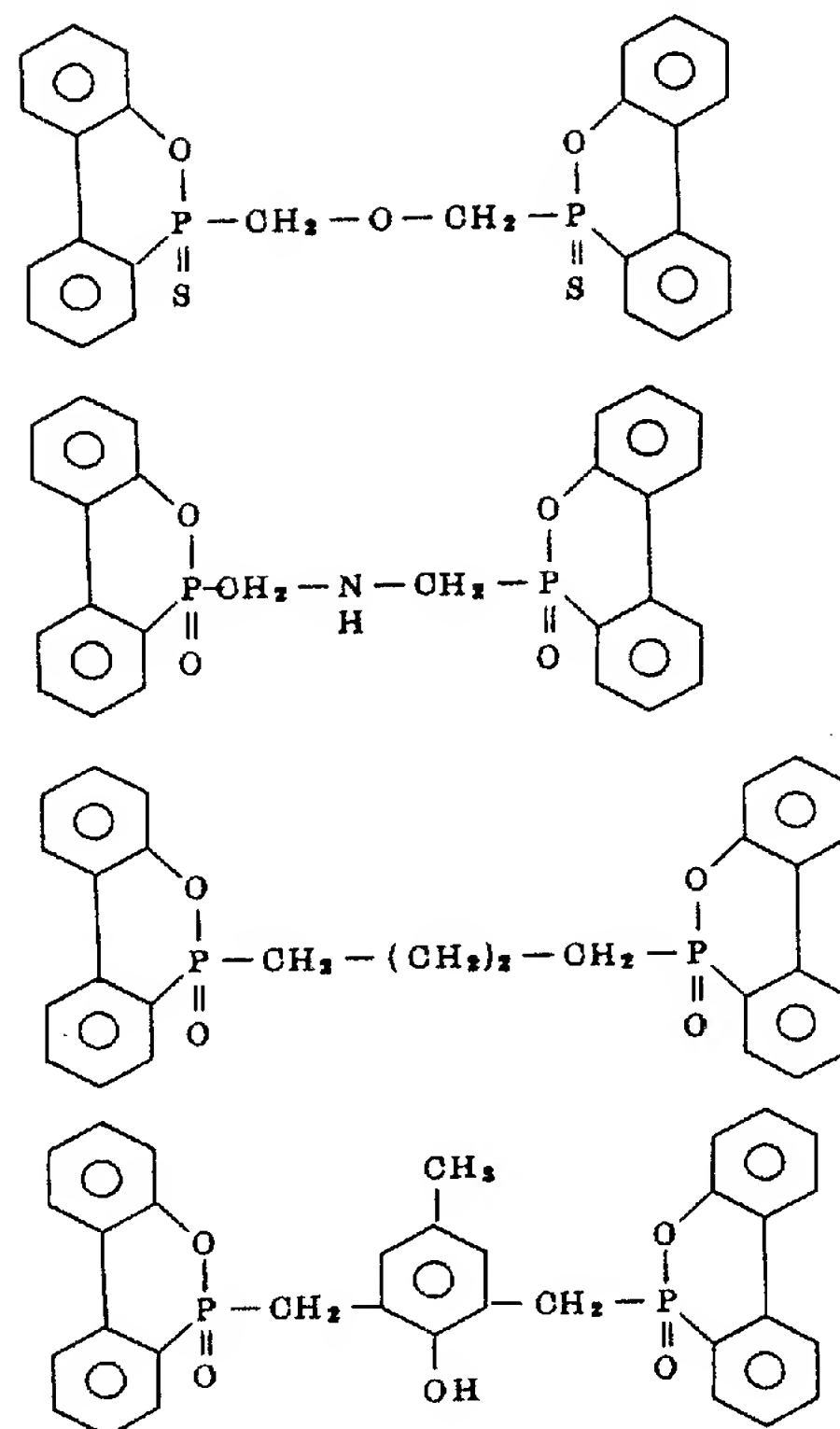
で表わされるが、その代表例を以下に示す。



本発明にいう芳香族リン酸エステルとは、代表例として、トリフェニルフォスフェート、トリクレシルフォスフェート、トリキシレニルフォスフェート、クレシルジフェニルフォスフェート、キシレニルジフェニルフォスフェート等があげられる。

本発明において、リン含有化合物単独又は、芳香族リン酸エステルと併用している時の、両者の配合比率は、リン含有化合物が100～20重量%で、芳香族リン酸エステルが0～80重量%である事が必要である。この配合比率外にすると、樹脂組成物の熱的性質の低下が生じる。

又、本発明では、ポリフェニレンエーテル系樹脂とスチレン系樹脂よりなる樹脂組成物100重量部に対し、一般式(A)で表わされるリン含有化合物を単独又は、芳香族リン酸エステルと併用して0.5～20重量部配合することが必要である。0.5重量部以下では、樹脂に難燃性を付与できず、また20重量部以上では、樹脂を成型加工した時、成型品の外観を劣悪にしたり、耐衝撃性を低下さ



せ好ましくない。

また、樹脂を安定化するために通常用いる、酸化防止剤、紫外線吸収剤やその他の安定剤を配合したり、樹脂を強化するためにガラス繊維やその他の無機フィラーを用いる事は本発明を妨げるものではない。

本発明の難燃化樹脂組成物の製造方法は、通常樹脂を溶融、可塑化し、造粒、加工する如何なる方法を用いても良い。例えば、ポリフェニレンエーテル系樹脂、スチレン系樹脂、一般式(A)で示されるリン含有化合物、芳香族リン酸エステルをドライブレンドし、押出機、加熱ロール、パンパリーミキサー、ニーダー等を用い、樹脂を溶融せしめ、リン含有化合物を分散させる方法や、ベント付押出機を用いて、ベント孔より、リン含有化合物を添加する方法等によつてもよい。

(効果)

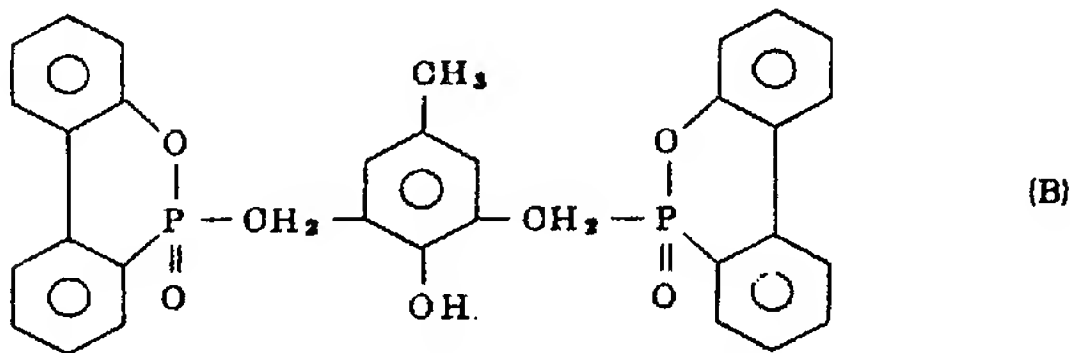
本発明により得られる樹脂組成物は、熱的、機械的物性の低下を引き起こす事なく、極めて優れた自己消火性を示す。

(実施例)

以下に、本発明を一層明確にするために、実施例を挙げて説明するが、本発明はこれにより範囲を限定されるものではない。

実施例 1

30℃におけるクロロホルム溶液 (5 wt/Vol %) の固有粘度が 0.60 dl/g のポリ (2,6-ジメチル-1,4-フェニレン) エーテルと、ポリブタジエンを 14 重量% 含むゴム変性ポリスチレンと式 (B)



で示されるリン含有化合物を、表-1に示す配合にて、ブレンダーで混合した後、真空ベント付二軸押出機を用いて、280℃にて溶融、押出を行ないペレットを得た。このペレットを用いて280℃にて射出成形を行ない試験片を得、これを用い

比較例 2

実施例 1 と同様のポリ (2,6-ジメチル-1,4-フェニレン) エーテル、ゴム変性ポリスチレンに加え、トリフェニルホスファートを表-1に示す配合にて、混合、造粒、成形し、評価した結果を比較例 2 として、表-1に示す。

実施例 3, 4、比較例 3

実施例 1 と同様のポリ (2,6-ジメチル-1,4-フェニレン) エーテル、ゴム変性ポリスチレン、リン含有化合物を用い、表-2に示す配合にて、実施例 1 と同様の方法で混合、造粒、成形し、評価した結果を表-2に示す。

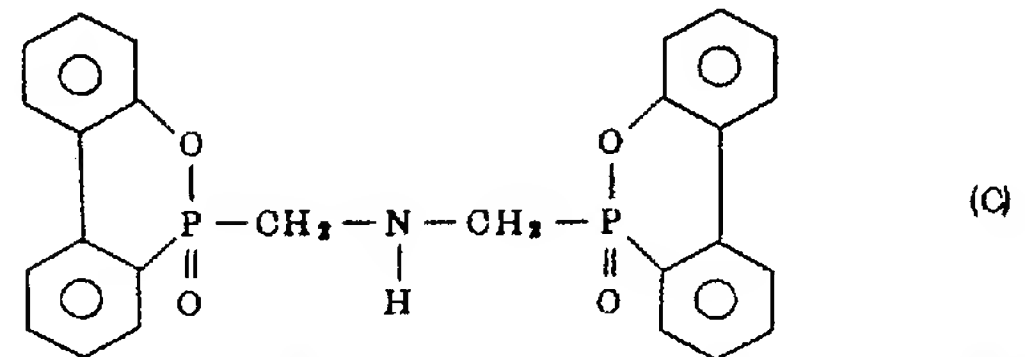
実施例 5~7、比較例 4

実施例 1 と同様のポリ (2,6-ジメチル-1,4-フェニレン) エーテル、リン含有化合物に加え、ポリブタジエン含有量 40 wt %、及び VON 15 % のエマルジョンタイプ ABS 樹脂、及びトリフェニルホスファートを表-3に示す配合にて、実施例 1 と同様の方法で、混合、造粒、成形し、評価した結果を表-3に示す。尚、成形品外観の

て、Underwriters Laboratory (UL) Bulletin 694 に従って、1.6 mm 厚試験片の火炎遅延性を評価した。また ASTM 規準に従って物性を評価した。その結果を表-1に示す。

実施例 2

式 (C)



で示されるリン含有化合物を用いた以外は、実施例 1 と全く同様の方法にて、試験片を得、この試験片を用いて火炎遅延性、物性を評価し、その結果を表-1に示した。

比較例 1

実施例 1 と同様のポリ (2,6-ジメチル-1,4-フェニレン) エーテル、ゴム変性ポリスチレンを、表-1に示す配合にて、混合、造粒、成形し、評価した結果を比較例 1 として表-1に示す。

評価は、アイゾット衝撃試験用の供試体を肉眼で観察し、評価したものである。

実施例 8, 9、比較例 5

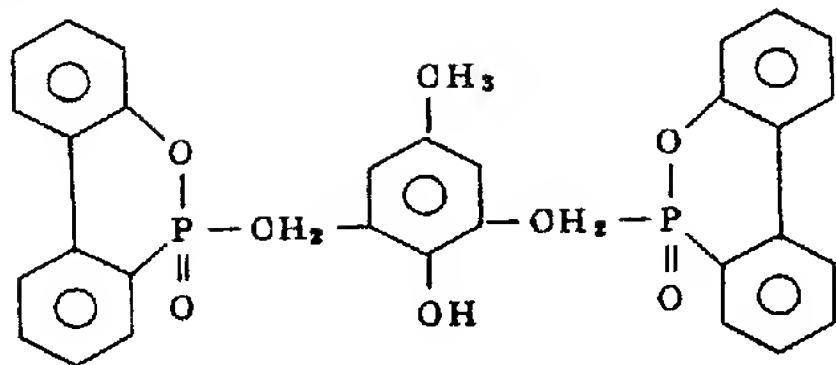
ポリ (2,6-ジメチル-1,4-フェニレン) エーテル、ABS 樹脂、リン含有化合物、トリフェニルホスファート、ポリスチレン (旭化成製スタイロン 680) を表-4に示す配合にて、実施例 1 と同様の方法で、混合、造粒、成形し、評価した結果を表-4に示す。

以下余白

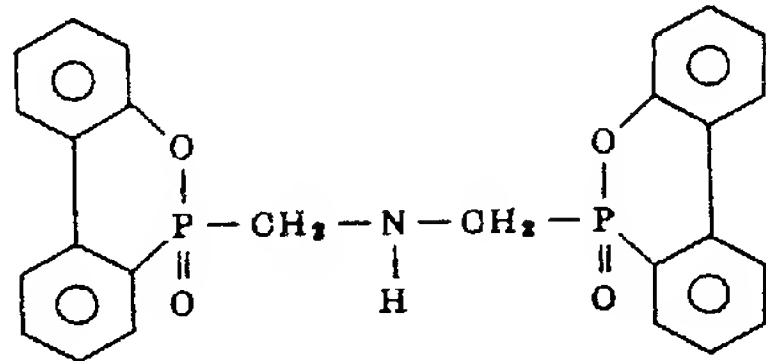
表 1

実施例 1		実施例 2	比較例 1	比較例 2
配合組成 (重量部)	ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル	50	50	50
	ゴム変性ポリスチレン	50	50	50
	リン含有化合物	(註1) 5	0	(註3) 6
	測定結果	(註4) 8	全燃滴下	15
UL-94 自己消火時間 (秒)		平均燃焼秒数	15	25
		最大燃焼秒数	V-1	V-1
		UL-94規格	122	122
加熱変形温度 (°C) (註5)		4.3	2.2	5.5
マルトフローレイト (g/10分) (註6)		4.8	106	5.5

(註 1)



(註 2)



(註 3) トリフェニルフォスフェート

(註 4) 1.6 mm bar

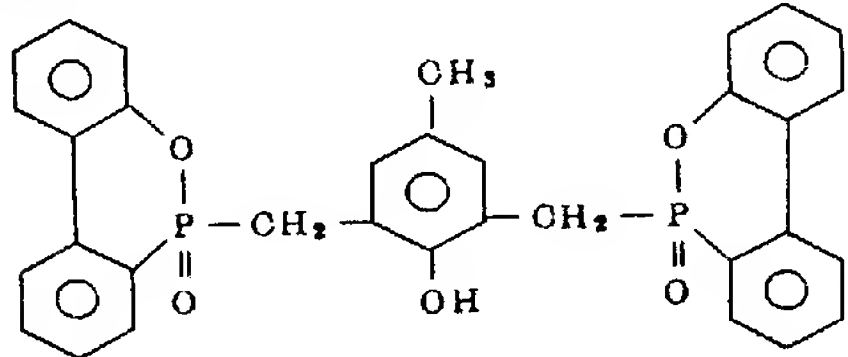
(註 5) ASTM D648 18.5 kg/cm²

(註 6) ASTM D1238 に準じ、温度 250°C。荷重 10 kgで行なった。

表 2

配合組成 (重量部)		実施例 3	実施例 4	比較例 3
(註2) UL-94 自己消火時間 (秒)	ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル	80	80	80
	ゴム変性ポリスチレン	20	20	20
	(註1) リン含有化合物	1	0.5	0.2
平均燃焼秒数		8	15	全燃滴下
最大燃焼秒数		17	25	—
UL-94規格		V-1	V-1	—

(註 1)

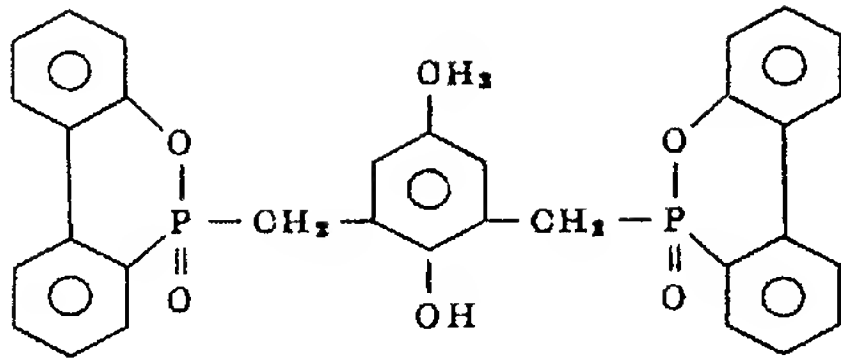


(註 2) 3.2 mm bar

表 3

実施例 5		実施例 6	実施例 7	比較例 4
配合組成 (重量部)	ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル	50	50	50
	ABS樹脂	50	50	50
	リン含有化合物 (註1)	15	10	25
	トリフェニルフォスフェート	—	10	—
(註2) UL-94 自己消火時間 (秒)		17	8	10
最大燃焼秒数		24	15	20
UL-94規格		V-1	V-1	V-1
(註3) アイゾット衝撃値 (kg·cm/cm)		18	20	7
(註4) 成形品外観		良	良	不良 クロマ ーあり

(註1)



で表わされ
るリン含有
化合物

(註2) 1.6 mm bar

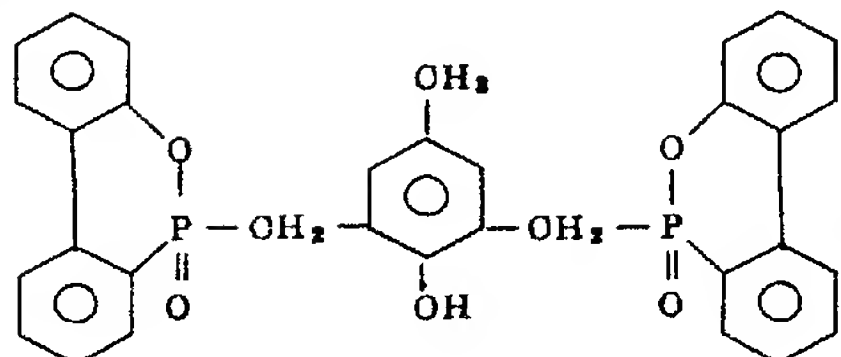
(註3) ASTM D256 6.4 mm ノッチ付 23℃

(註4) アイゾット衝撃試験片の肉眼による観察結果
以下余白

表 - 4

			実施例 8	実施例 9	比較例 5
配合組成 (重量部)	ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル		50	50	50
	ABS 樹脂		20	20	20
	ポリスチレン		30	30	30
	(註1) リン含有化合物		7.5	15	—
	トリフェニルホスフエート		7.5	—	15
測定結果	(註2) UL-94 自己消火時間 (秒)	平均燃焼秒数	4	6	8
		最大燃焼秒数	8	14	18
		UL-94規格	V-1	V-1	V-1
	加熱変形温度 ℃ (註3)		101	118	85

(註1)



で表わされ
るリン化合
物

(註2) 1.6 mm bar

(註3) ASTM D648 18.5 kg/cm²